

101-10 EP 0417562

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-91441

⑬ Int.Cl.⁵

A 23 D 7/00
B 01 F 17/14
B 01 J 13/00

識別記号

序内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)4月17日

A 7823-4B
6345-4C
6345-4G

PR9-315 潤田.

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全7頁)

⑮ 発明の名称 油中水型乳化組成物

⑯ 特 願 平1-226842

⑰ 出 願 平1(1989)9月1日

⑱ 発明者 木村 久雄 沖縄県鹿島郡波崎町土合本町1丁目8762-23 花王社宅1
-302

⑲ 発明者 横道 秀季 沖縄県鹿島郡波崎町土合本町1丁目8762-23 花王社宅

⑳ 発明者 外井 賢治 沖縄県鹿島郡波崎町土合本町1丁目8762-23 花王寮

㉑ 発明者 田中 幸隆 沖縄県鹿島郡波崎町土合本町1丁目8762-23 花王社宅

㉒ 出願人 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

㉓ 代理人 弁理士 古谷 駿

七五八人

千

(M)

9 2257.

年月 素田 ■

1. 発明の名称

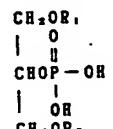
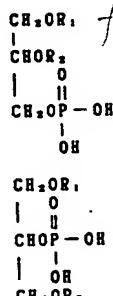
油中水型乳化組成物

2. 特許請求の範囲

1. 乳化剤の少なくとも一成分として、窒素原子を含有しないリン脂質の重量が窒素原子含有リジン脂質の重量に対して重量比1.0以上であるリン脂質混合物を、油相中0.01~10重量%含有することを特徴とする油中水型乳化組成物。

2. 窒素原子を含有しないリン脂質の重量が窒素原子含有リジン脂質の重量に対して重量比1.0以上であるリン脂質混合物が、ホスファチジン酸又は/及びホスファチジン酸塩を総リジン脂質中15重量%以上含有するリン脂質混合物である請求項1記載の油中水型乳化組成物。

3. ホスファチジン酸が下記の一般式(I)及び/又は(II)で表されるものである請求項2記載の油中水型乳化組成物。



(式中、R₁およびR₂は同一又は異なるものであって、炭素数が8~24の飽和又は不飽和の脂肪族アシル基である。)

4. ホスファチジン酸塩を構成する塩が、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム又はアンモニウム塩である請求項2記載の油中水型乳化組成物。

5. 一種又はそれ以上のジグリセリドを油相中0.1~80重量%含有することを特徴とする請求項1記載の油中水型乳化組成物。

6. ジグリセリドが、不飽和脂肪酸残基を全脂肪酸残基の70重量%以上含有する炭素数8~

U.S. Patent application
No. 07/563,624

filed, August 7,
1990

C-A TEC

24の脂肪酸残基で構成されるジグリセリドである請求項5記載の油中水型乳化組成物。

7. 油相と水相の重量比が油相／水相=99／1～5／95である請求項1記載の油中水型乳化組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、乳化安定性に優れた油中水型乳化組成物に関するものである。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

油中水型乳化油脂組成物は水相の比率が増すと乳化状態が不安定になり、製造工程中において、水相、油相の分離であるとか、更には油中水型から水中油型への相転換が起こり易い。

更に又、該乳化油脂組成物は、保存中に水分の浸み出しやオイルオフを起こしたり、バルクハンドリングを行う場合には、乳化の破壊とともに伴う水相の分離、腐敗等が起こるために、種々の用途に満足に応用できないものであった。

このような欠点を解消するものとして、従来、

種々の乳化剤を用いることが提案されており、例えば、BLB 1～4 のショ糖脂肪酸エステル(特公昭56-10014号公報)やグリセリン脂肪酸エステル(米国特許第3,889,005号明細書)、あるいはポリグリセリン脂肪酸エステルと炭素数12以上の飽和脂肪酸エステルを併用する方法(特開昭58-170432号公報)が知られている。

しかしながら、これらの乳化剤を用いても、上述した油中水型乳化油脂組成物に見られる欠点を十分に解消することはできない。即ち、上記した BLB 1～4 のショ糖脂肪酸エステルやグリセリン脂肪酸エステルを用いた場合、油中水型乳化油脂組成物は製造されるが、得られた製品は常温以下に保存しても、経日的な安定性が悪く、水分が浸み出して来たり、スプレッドする際に乳化の破壊とそれに伴う水相の分離が生ずる。

また、ポリグリセリン脂肪酸エステルの中で特に乳化安定性に優れたポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステルを用いたものでは、製品

の組織が軟弱でペースト状を呈するために、保型性が悪く、かつオイルオフを発生し易い。加うるに、低温に保存した場合、経日的な安定性が悪く、水相の分離が生ずる。

かかる問題点を解決し、経日的に安定で保型性が良好な油中水型乳化油脂組成物を得る方法について種々研究を行った結果、本発明者らは、先ず、ジグリセリドを特定量含有する食用油脂組成物(油相)と水を基質とする水相とを混合乳化してなる油中水型乳化油脂組成物が安定性、保型性の点で従来のものに見られない優れた性能を有するということを知見した。しかし乍ら、このジグリセリド単独含有物使用による油中水型乳化油脂組成物は長期の保存あるいは高温での保存においては十分な安定性、保型性を保持できないという欠点が認められた。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、上記課題を解決するため、更に研究を進めた結果、油中水型乳化組成物の乳化剤として特定のリン脂質混合物を特定量用い

ることにより、従来のリン脂質混合物に比較し、油中水型乳化組成物の安定性を向上させることを見出した。更にこの油中水型乳化組成物の油相中にジグリセリドを特定量含有せしめることにより、油中水型乳化組成物の安定性が飛躍的に向上することを見い出し本発明を完成した。

即ち、本発明は、乳化剤の少なくとも一成分として、窒素原子を含有しないリン脂質の重量が窒素原子含有リン脂質の重量に対して重量比1.0以上であるリン脂質混合物を、油相中0.01～10重量%含有することを特徴とする安定性に優れた油中水型乳化組成物を提供するものである。更には一種又はそれ以上のジグリセリドを油相中0.1～80重量%含有する上記油中水型乳化組成物を提供するものである。

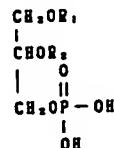
以下本発明について詳述する。

本発明の油中水型乳化組成物に用いられるリン脂質混合物は、窒素原子を含有しないリン脂質の重量が窒素原子含有リン脂質の重量に対して重量比1.0以上であるホスファチジルコリン

やホスファチジルエタノールアミン等を低減せしめたリン脂質混合物であり、このリン脂質混合物の本発明乳化組成物中の配合量は、油相中0.01~10重量%、好ましくは0.05~5重量%である。

本発明に用いることのできるホスファチジルコリンやホスファチジルエタノールアミン等の窒素原子を含有するリン脂質を低減せしめたリン脂質混合物としては、例えばホスファチジン酸又は／及びその塩、ホスファチジルイノシトール、ホスファチジルグリセロール、さらにはこれらのリゾリン脂質等のリン脂質混合物が挙げられるが、本発明に用いられる特に好ましいリン脂質混合物は、ホスファチジン酸又は／及びホスファチジン酸塩を純リン脂質中15重量%以上含有するリン脂質混合物である。

本発明に用いられるホスファチジン酸としては、下記一般式(I)及び／又は(II)で表わされるものが挙げられる。



(I)



(II)

(式中、R₁およびR₂は同一又は異なるものであって、炭素数が8~24の飽和又は不飽和の脂肪族アシル基である。)

またホスファチジン酸塩を構成する塩としては、ナトリウム、カリウム、カルシウム、アルミニウム、マグネシウム、アンモニウム等が挙げられる。またホスファチジン酸又は／及びホスファチジン酸塩は、リゾホスファチジン酸又は／及びリゾホスファチジン酸の上記塩を含んでいてもかまわない。

前記した窒素原子を含有しないリン脂質の重

量が窒素原子含有リン脂質の重量に対して重量比1.0以上であるリン脂質混合物は、例えば天然レシチンを原料として酵素処理(ホスフォリバーゼDによる処理)、分画処理等によりリン脂質中のフォスファチジルコリン、フォスファチジルエタノールアミン含量を低減し、逆にフォスファチジン酸、ホスファチジルイノシトール等の含量を特定量以上に増加させることにより得ることができる。ここで用いられる天然レシチンとしては、大豆、ナタネ、ヒマワリ、コーン等の植物由来のレシチン、或いは卵黄等の動物由来のレシチンが挙げられる。

上記リン脂質混合物は、更に、溶剤分画、イオン交換カラム、ケイ酸カラムによる分画、電気透析法等による処理方法を用いて処理しても良い。

さらにはこれら酵素処理したリン脂質以外に、合成により得られるリン脂質、例えばモノグリセリド或いはジグリセリドをリン酸化剤(例えば、5酸化リン、5塩化リン、オキシ塩化リン

など)により処理して得られるものも同様に本発明に用いる事ができる。

この様にして得られたリン脂質混合物を油相中に0.01~10重量%混合することにより本発明の目的の乳化安定性に優れた油中水型乳化組成物を得ることができる。

更に油相成分中に一種又はそれ以上のジグリセリドを混合すると、その乳化安定性が更に良好となる。本発明に用いられるジグリセリド含有油脂成分は、通常の植物油脂、例えばサフラン油、オリーブ油、緑茶油、ナタネ油、ヤシ油、バーム核油、バーム油、大豆油、コーン油、あるいは動物油脂、例えばラード、牛脂、魚油、乳脂、あるいはこれら動植物油の分別油、エステル交換油、ランダム化油及び硬化油の中から選ばれた1種以上の油脂とグリセリンとの混合物をアルカリ金属又は(及び)アルカリ土類金属の水酸化物の存在下でエステル交換反応するか、又は脂肪酸とグリセリンの混合物をエステル化反応することにより得られる。

得られたジグリセリド含有物中のジグリセリド含量を増加させるためには、分子蒸留法又はケイ酸カラムクロマトグラフィ法による処理が適当であり、また逆に、ジグリセリド含量を減少させるには、上記原料油脂の1種以上と混合すればよい。

本発明の油中水型乳化組成物中のジグリセリド含有量は油相中 0.1~80重量%、好ましくは 2~60重量%が適当であり、更に、ジグリセリドは乳化組成物の使用温度条件において油相中で液状で存在することが望ましく、不飽和脂肪酸残基を全脂肪酸残基の70重量%以上含有する炭素数 8~24、好ましくは16~22の脂肪酸残基で構成される一種又は二種以上のジグリセリドが好ましい。

本発明の油中水型乳化組成物には目的に応じて水相又は油相の副成分として、乳製品、無機塩類、糖類、高分子多糖類、着香料、酸類、呈味剤等を含有させることができる。

これらのうち特に高分子多糖類は高温での乳

化安定性を更に向上させる上で有効である。高分子多糖類の具体例としては、アラビアゴム、カラギーナン、ローカストビーンガム、キサンタンガム、グーガム、タマリンド種子多糖類、タラカントガム、デキストリン、α化澱粉、澱粉、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、アルギン酸ナトリウム、ベクチンなどが挙げられる。

本発明の油中水型乳化組成物を構成する水を基質とする水相は、水のみでもよい。また、前記の様に副成分、例えば乳製品（例えば乳蛋白質）、着香料、呈味剤等を含有する水性液形態のものであってもよい。

本発明の油中水型乳化組成物を製造する場合、窒素原子を含有しないリン脂質の重量が窒素原子含有リン脂質の重量に対して重量比1.0 以上であるリン脂質混合物を0.01~10重量%含有する油相と、水相との混合比率が、油相／水相=99/1~5/95（重量比）となるように混合乳化することが好ましい。更に、油相中にジグリ

セリドを 0.1~80重量%含有させ混合乳化することが好ましい。

〔発明の効果〕

本発明の油中水型乳化組成物は油相中に特定のリン脂質混合物を特定量含有させることにより、油相／水相=99/1~5/95（重量比）という油中水型乳化組成物の長期保存安定性、高温耐性を飛躍的に向上させるものであり、とくに従来、油中水型乳化組成物に起こりがちな水分の浸み出し、オイルオフ、保型性の低下等の欠点を十分に解消できるものである。更に油相中にジグリセリドを特定量配合することにより前記効果が一層増大する。

〔実施例〕

以下に参考例、実施例、比較例をもって本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

尚、例中の部及び%は特記しない限り重量基準である。

参考例 1 (リン脂質混合物の調整)

大豆レシチンを原料とし、このものをホスファリバーゼD処理することによりリン脂質混合物中のホスファチジルコリン、ホスファチジルエタノールアミン含量を低減し、窒素原子を含有しないリン脂質であるホスファチジルイノシトール、ホスファチジン酸（およびそのカルシウム塩）を増加させたリン脂質混合物(1)、(2)を得た。これらのリン脂質組成を表-1に示す。

また、比較として大豆レシチン（リン脂質混合物(3)）のリン脂質組成を表-1に示す。

表-1：リン脂質混合物の組成

試 料 No	リン脂質混合物		
	(1)	(2)	(3)
アセトン不溶分 ^① (%)	96.8	96.2	95.9
PC含量 ^② (%)	0.1	0.1	29.3
PE含量 ^③ (%)	10.5	0.3	21.1
PI含量 ^④ (%)	23.1	11.2	15.8
PA含量 ^⑤ (%)	31.0	56.2	11.8

(注)

- 1) アセトン不溶分：食品添加物公定書に記載されたレシチン分を意味する。
- 2) PC含量：アセトン不溶分中のホスファチジルコリン含量（重量%）
日本油化学会編、基準油脂分析試験法（2.2.8.4a.86リン脂質リン組成）に準じたTLC分析値
- 3) PE含量：アセトン不溶分中のホスファチジルエタノールアミン含量（重量%）
注2)と同様の方法で行なったTLC分析値
- 4) PI含量：アセトン不溶分中のホスファチジルイノシトール含量（重量%）
注2)と同様の方法で行なったTLC分析値
- 5) PA含量：アセトン不溶分中のホスファチジン酸（及びそのカルシウム塩）含量（重量%）
注2)と同様の方法で行なったTLC分析値

参考例2（油脂組成物の製造）

ナタネ白絞油75部及びグリセリン25部を混合し、これに水酸化カルシウム0.1部を加え常法

によりエステル交換反応を行なった後、分子蒸留法によりモノグリセリドを除去し、更に常法により精製を行なってエステル交換油を得た。このエステル交換油のグリセリド組成はトリグリセリド19.4%、ジグリセリド79.6%、モノグリセリド1.0%であった。

次にこのエステル交換油とナタネ白絞油を表-2に示す割合で配合し、油脂組成物(2), (3), (4), (5)を調整した。またナタネ白絞油単独のものを油脂組成物(1)とした。

又油脂原料としてバーム油、ラードを用いて同様にして、油脂組成物(6), (7)を調整した。

これらの油脂組成物のグリセリド組成を表-2に示す。

表-2 ジグリセリド含有油脂組成物のグリセリド組成(%)

油脂組成物No	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
油脂起源	ナタネ 白絞油	ナタネ 白絞油	ナタネ 白絞油	ナタネ 白絞油	ナタネ 白絞油	バーム油	ラード
エステル交換油/ナタネ白絞油又はバーム油又はラードの配合比(重量比)	0/100	6/94	13/87	25/75	38/62	38/62	36/64
グリセリド組成 ¹⁾ (%)							
トリグリセリド	98.7	94	88	79	69	68	70
ジグリセリド	1.2	5	11	20	30	30	27
モノグリセリド	0.1	1	1	1	1	2	3

(注)

1) グリセリド組成(%)はガスクロマトグラフィーを用いて測定した。

実施例 1、2

先に調整したリン脂質混合物(1)又は(2)をナタネ白絞油50部に、ナタネ白絞油に対して0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0重量%それぞれ配合溶解した油相に、各々蒸留水50部を加えホモミキサーにて乳化し、油中水型乳化組成物を調整した。

調整した乳化組成物は、目盛付き試験管に移して25℃, 24時間又は80℃, 30分静置するか、或いは80℃, 30分静置した後3000 rpm, 5分間遠心分離を行い、それぞれ分離する水相の全水相に対する割合を測定し、乳化安定性を評価した。結果を表-3に示す。

比較例 1

リン脂質混合物(3)をナタネ白絞油50部に、ナタネ白絞油に対して0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0重量%それぞれ配合溶解した油相に、各々蒸留水50部を加えホモミキサーにて乳化し、油中水型乳化組成物を調整した。

調整した乳化組成物は、実施例1～2と同様の方法で乳化安定性を評価した。結果を表-3

に示す。

表-3 乳化組成物の安定性評価

	配合 リン 脂質 混合 物種類	リン 脂質 混合 物配合 量 (対油相重 量%)	乳化 安定 性*		
			25℃, 24時間	80℃, 30分	80℃, 30分後3000 rpm 5分遠心分離
実施例1	リン 脂質 混合 物(1)	0.05	0	18	35
		0.1	0	7	18
		0.2	0	0	0
		0.5	0	0	0
		1.0	0	0	0
実施例2	リン 脂質 混合 物(2)	0.05	0	0	0
		0.1	0	0	0
		0.2	0	0	0
		0.5	0	0	0
		1.0	0	0	0
比較例1	リン 脂質 混合 物(3)	0.05	88	92	96
		0.1	70	90	96
		0.2	48	85	90
		0.5	20	76	84
		1.0	7	72	77

(注)

- 1) 調整した乳化組成物を、25℃, 24時間静置、80℃, 30分静置、或いは80℃, 30分静置後3000 rpmにて5分遠心分離し、遊離してきた水相の全水相に対する割合(容量%)にて示した。

実施例 3～6

表-2に示した油脂組成物(1)～(4)各50部に、表-1に示したリン脂質混合物(1)を油脂組成物に対して0.1重量%配合、溶解した油相に、各々蒸留水50部を加えてホモミキサーにて乳化し、油中水型乳化組成物を調整した。

調整した乳化組成物は実施例1～2と同様の方法で乳化安定性を評価した。結果を表-4に示す。

比較例 2～5

表-2に示した油脂組成物(1)～(4)各50部に、表-1に示したリン脂質混合物(3)を油脂組成物に対して0.1重量%配合、溶解した油相に、各々蒸留水50部を加えてホモミキサーにて乳化し、

油中水型乳化組成物を調整した。

調整した乳化組成物は実施例1～2と同様の方法で乳化安定性を評価した。結果を表-4に示す。

表 - 4

		油脂組成物の種類	リン脂質混 合物の種類	乳化安定性		
実 験 例	3 4 5 6			25℃, 24時間	80℃, 30分	80℃, 30分後 3000rpa 5分 遠心分離
実 験 例	(1) (2) (3) (4)	リン脂質 混合物(1)	0 0 0 0	7 0 0 0	18 0 0 0	
比 較 例	2 3 4 5	(1) (2) (3) (4)	リン脂質 混合物(3)	70 13 0 0	90 85 73 20	96 95 92 48